

### La catalyse hétérogène \*

par **Raymond Maurel**

(Professeur à l'Université de Poitiers)

et **Maxime Graulier**

(Chef de laboratoire au Centre de recherches Rhône-Progil d'Antony)

#### I. Introduction

Qu'est-ce que la catalyse ?

Une distraction pour érudit épris de culture scientifique, qui faisait dire à Oswald que quiconque voulait paraître sérieux ne devait surtout pas s'occuper de la catalyse ?

Une science « naturelle » avec tout ce que cela a de péjoratif dans le langage d'un logicien ?

NON. Nous croyons plutôt qu'il s'agit d'une science exacte, mais en voie de développement, comparée à des disciplines comme l'électrochimie ou la thermodynamique.

Il est demandé à un catalyseur d'augmenter la vitesse d'une réaction thermodynamiquement possible mais dans la plupart des cas, plusieurs réactions peuvent simultanément avoir lieu. Il convient donc que le catalyseur augmente préférentiellement une des réactions. Cette notion de sélectivité longtemps oubliée des théoriciens est un des objets fondamentaux de la catalyse hétérogène.

Quels seront donc les critères du choix d'un catalyseur pour une réaction donnée ?

La prédiction des propriétés catalytiques d'un métal ou d'un oxyde est chose malaisée. La variété des corrélations trouvées entre activité ou sélectivité et les propriétés physiques (structurales, atomistiques ou globales) des solides, la remise en cause perpétuelle des « grandes théories » montrent bien que ce domaine important est en pleine évolution, mais aussi que le terme de cette évolution reste éloigné et que l'empirisme risque d'être encore longtemps la règle de la recherche industrielle.

Nous devons cependant rester attentifs à la recherche de théories fondamentales explicitant — même partiellement — l'acte catalytique. Il faut avant tout considérer que la catalyse est un phénomène complexe et qu'il est nécessaire en conséquence d'accumuler des expériences variées et nombreuses, non seulement pour la mise au point d'un catalyseur donné, mais surtout pour rechercher les corrélations entre propriétés, corrélations qui engendreront une connaissance suffisante des lois pour conduire à la prévision.

\* Premier article, d'une série de trois, sur la catalyse. Nous remercions M. Roland Gauguin, Directeur-adjoint des Recherches de la Société Rhône-Progil, Animateur du Groupe de la catalyse de la S.C.F. d'avoir accepté de coordonner la rédaction de ces publications.



Nous allons donc successivement examiner quelle est l'évolution récente des données fondamentales en ce qui concerne la catalyse sur :  
oxydes isolants à caractère acide  
métaux  
semi-conducteurs.

## II. L'Acte catalytique. Définitions. Généralités

Les quatre étapes successives suivantes doivent être considérées :

Adsorption d'un ou plusieurs réactifs à la surface du solide.  
Activation des réactifs par formation de « complexes » de surface » incluant les ions carbonium, les complexes  $\pi$  allyliques...

Réaction à l'état adsorbé.

Désorption des produits de la réaction.

Si la désorption très rapide — et il le faut dans la plupart des cas pour que le produit recherché n'évolue plus — peut être négligée, les autres phénomènes limitatifs sont en eux-mêmes la catalyse. La chimisorption et l'activation sont à la base du processus et ne peuvent être négligées dans aucune des théories. Nombre de monographies (1 à 8) décrivent en détail l'adsorption. Nous retiendrons seulement ici quelques données à titre de rappel.

La distinction entre l'adsorption physique et la chimisorption est claire. Dans le premier cas, seules les forces d'interaction moléculaire interviennent. La chimisorption implique un réarrangement des électrons à l'interface gaz-solide avec en conséquence formation de liaisons chimiques. C'est l'énergie mise en jeu qui différencie ces deux types d'adsorption (figures 1 et 2).

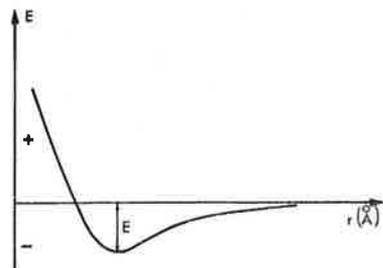


Figure 1. Adsorption physique.

E = énergie d'adsorption.  
r = distance à la surface.

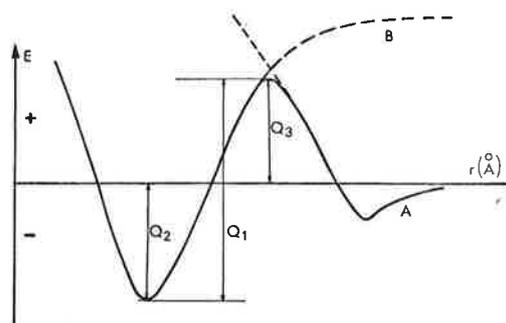


Figure 2. Système Cu — H<sub>2</sub> : chimisorption ; diagramme de Lennard-Jones.

Courbe A : adsorption physique.

Courbe B : chimisorption.

Q<sub>1</sub> : énergie d'activation de la désorption de H<sub>2</sub> moléculaire.

Q<sub>2</sub> : chaleur d'adsorption de H<sub>2</sub> sur Cu.

Q<sub>3</sub> : énergie d'activation de l'adsorption.

Les méthodes de mesure de l'adsorption physique et de la chimisorption (statiques ou dynamiques) sont maintenant nombreuses. Connaître les surfaces des solides (adsorption physique) et les interactions énergétiques entre solides et gaz (chimisorption) est à la base de toute action, ne serait-ce que pour exprimer les activités intrinsèques

(les ramener au m<sup>2</sup>/g ce qui est important puisque les surfaces spécifiques peuvent selon les cas aller de 1 à 500 m<sup>2</sup>/g), et ébaucher des corrélations entre propriétés catalytiques et propriétés de surface.

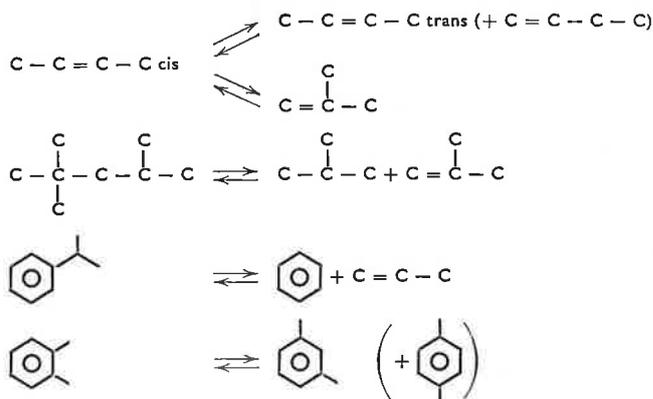
Ces rappels effectués, nous n'entrerons pas dans le détail de ces expérimentations, pas plus que nous n'approfondirons les notions de porosité, dispersion des monocristaux..., toutes choses avant tout utiles à connaître pour la préparation, la caractérisation et l'emploi industriel des catalyseurs. Nous y reviendrons à l'occasion d'articles plus spécialement orientés vers l'application.

Nous considérons donc ici le solide défini par sa structure au sens large (incluant propriétés électroniques, magnétiques, atomistiques...) et ses propriétés catalytiques définies surtout par la sélectivité et par l'activité.

Selon les cas, celle-ci peut être ramenée à l'unité de masse du catalyseur (activité spécifique) ou à l'unité d'aire (activité intrinsèque). Il est particulièrement recommandé de la ramener à l'aire active, si l'on a pu identifier la partie de la surface qui est responsable de l'activité et mesurer séparément son aire. Cela n'est pas souvent possible pour les oxydes mixtes, mais cela se fait couramment pour les métaux sur support : l'aire métallique qui ne représente qu'une fraction de l'aire totale, de l'ordre du pour cent, est mesurée par chimisorption de H<sub>2</sub> ou de CO.

## III. Les catalyseurs acides solides

La déshydratation des alcools au contact de l'alumine ou du sulfate acide de potassium est connue de tous les Étudiants de chimie. Elle n'est que l'un des nombreux exemples de réaction catalysée par des solides dont la surface présente des propriétés acides. L'hydratation des oléfines, la réaction d'addition inverse de la précédente, est réalisée industriellement pour la synthèse de l'alcool éthylique à partir de l'éthylène. Mais les réactions les plus couramment étudiées sur ce type de catalyseur sont celles des hydrocarbures saturés, éthyléniques et aromatiques, à cause de leur importance dans les procédés du raffinage : reformage, craquage catalytique, hydrocraquage, etc. Ce sont par exemple : les isomérisations *cis trans*, de position et de squelette, le craquage, l'alkylation, la désalkylation et l'isomérisation des aromatiques



Toutes ces réactions sont réversibles et peuvent se faire dans un sens ou dans l'autre selon les conditions expérimentales. Les catalyseurs utilisés sont assez variés : l'alumine reste le catalyseur acide le plus important. D'abord parce qu'il n'existe pas une alumine mais de très nombreuses alumines différant profondément les unes des autres par leur structure, leur texture et leurs propriétés superficielles, parce que l'alumine sert de base aux gels mixtes de silice et d'alumine, aux alumines chlorées ou fluorées, qui sont particulièrement actives et enfin parce que l'alumine ou ses dérivés servent souvent de support pour des catalyseurs métalliques ou semi-conducteurs où l'acidité du support peut être une propriété essentielle. On fait

parfois appel, surtout industriellement, à des aluminosilicates naturels (bentonite, attapulgite), mais surtout aux aluminosilicates cristallisés le plus souvent synthétiques, les zéolithes.

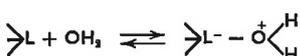
On utilise également d'autres oxydes,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , des sulfates métalliques (de Ca, Cu, Zn, Al, etc.), des phosphates (de Fe, Cr, Cu, B, Al, etc.), des acides supportés tel le renommé « silicophosphorique » obtenu en imprégnant du kieselguhr avec de l'acide phosphorique, et même des résines échangeuses d'ions sous forme acide.

La liste des réactions que nous avons citées ne laisse aucun doute quant au mode d'action de ces catalyseurs : comme l'a proposé pour la première fois Thomas en 1949 (14), le mécanisme est certainement hétérolytique, le catalyseur provoquant la formation de carbocations à partir de la molécule de réactif. Ceux-ci évoluent alors selon les lois classiques, par transfert, addition, élimination ou rupture en  $\beta$ .

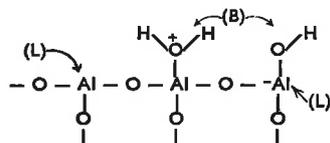
### L'acidité de surface

Il faut pour cela que le solide porte en surface des fonctions acides, assez fortes pour provoquer la formation d'un carbocation, et en nombre suffisant pour expliquer l'activité.

On sait qu'il peut exister deux types d'acides, les acides de Bronsted (protoniques) et les acides de Lewis, qui peuvent d'ailleurs se transformer en acides protoniques par hydratation

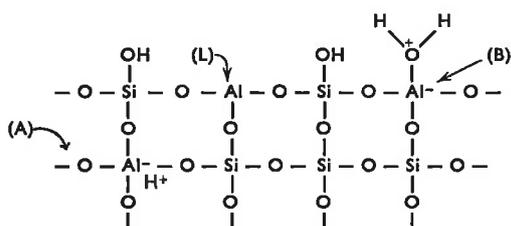


On imagine que les centres acides de Lewis de l'alumine sont les atomes d'aluminium tricoordonnés qui apparaissent en surface, les centres acides de Bronsted résultant de l'hydratation des précédents ou étant dus aux hydroxyles superficiels préexistants.



Par chloration ou fluoration un certain nombre de groupes  $-\text{OH}$  ou  $\text{O}$  sont remplacés par des halogènes dont l'effet électroattracteur augmente la force des divers sites acides (cf  $\text{AlCl}_3$  ou  $\text{BF}_3$ ).

Dans les gels mixtes de  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ , tout atome Al qui est substitué à un atome Si porte une charge négative et constitue la base conjuguée d'un acide protonique fort (A). S'il se trouve en surface, il peut donner un site de Lewis (L) ou de Bronsted (B) après hydratation.



On mesure le nombre de sites acides accessibles par des réactions de neutralisation adaptées de celles que l'on utilise en phase homogène.

Une méthode très courante depuis les travaux de Tamele (15) est le dosage par une amine en solution non aqueuse (fréquemment la butylamine en solution dans le benzène) en présence d'indicateurs colorés qui sont au départ adsorbés sur le solide sous leur forme basique et dont le changement de couleur marque le point

de neutralisation. Cette méthode est assez longue et donne des résultats imprécis, car l'établissement de l'équilibre de neutralisation de la surface est lent.

On utilise plutôt le mode opératoire préconisé par Benesi (16) : après avoir laissé divers échantillons de solide séjourner au contact de quantités variables d'amine, on ajoute l'indicateur coloré ce qui permet d'encadrer de façon précise le point de neutralisation par approches successives.

On dispose de toute une gamme d'indicateurs colorés dont les  $\text{pK}_a$  s'étalent de  $-8$  à  $+7$ , ce qui donne le moyen de doser les seuls sites acides de  $\text{pK}_a$  supérieur à une certaine valeur et de tracer la courbe de répartition du nombre de sites du catalyseur en fonction de leur force (9).

Mais cette méthode est en défaut pour les solides colorés dont la couleur masque celle de l'indicateur.

Dans ce cas, on peut suivre le dosage par thermométrie selon la méthode de Trambouze (17, 18) en mesurant, dans un calorimètre, l'élévation de température provoquée par une addition progressive de base. La neutralisation est obtenue lorsque le dégagement de chaleur s'arrête.

La méthode la plus répandue reste la chimisorption d'une base volatile, telle que  $\text{NH}_3$ , la quantité adsorbée étant mesurée par gravimétrie (9). Elle ne donne pas directement la répartition des forces de sites, à moins qu'on ne mesure simultanément la vitesse ou l'effet thermique de l'adsorption, mais elle présente l'avantage de pouvoir s'appliquer à haute température, dans les conditions mêmes d'utilisation du catalyseur. Dans la plupart des cas en effet, les propriétés acides superficielles dépendent profondément de la température ou, des traitements thermiques préalables. Par exemple (19) des échantillons d'alumine préparés par hydrolyse de l'isopropylate d'aluminium à des températures variant de  $150$  à  $1\,000$  °C montrent un maximum d'activité après le traitement à  $500$  °C :  $1,5$  m eq/g contre  $0,05$  pour  $150$  °C et  $0,4$  pour  $1\,000$  °C (figure 3). Qualitativement cela n'est pas étonnant, ces traitements modifiant l'état d'hydratation de la surface et conduisant à une réorganisation d'ensemble du solide qui se manifeste clairement par une diminution de l'aire totale.

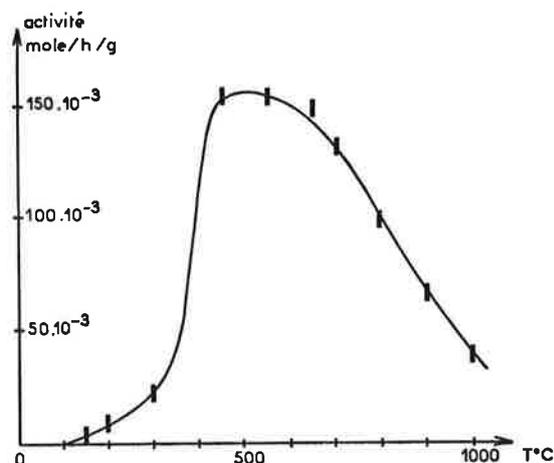


Figure 3. Activité d'une alumine pour l'isomérisation du cyclohexène en méthylcyclopentènes, en fonction de la température du traitement thermique préalable (d'après la réf. 19).

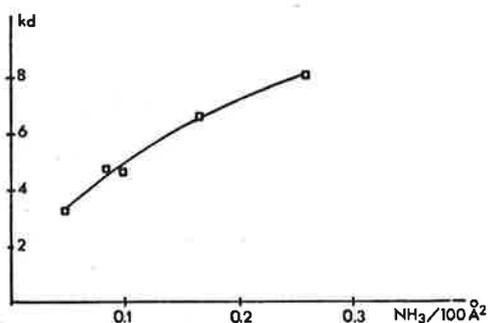
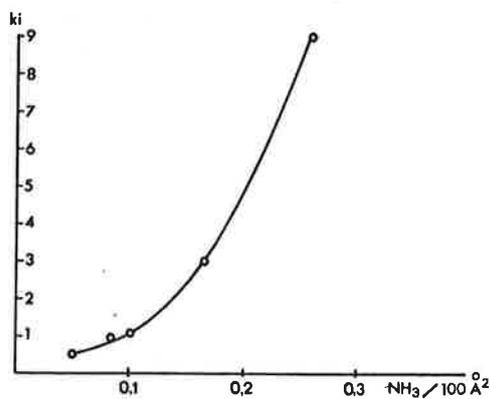
On a cherché à distinguer les sites de Brönsted et les sites de Lewis : les premiers peuvent être échangés par des cations (20), les seconds seraient préférentiellement neutralisés par les bases de Lewis, par exemple le dioxanne (21) ou donneraient des cations radicaux avec le pérylène (22). Cette dernière méthode semble conduire à des résultats en bonne corrélation avec l'activité

catalytique (23). On peut aussi distinguer par leur spectre infrarouge les molécules adsorbées sur les divers types de sites :  $\text{NH}_3$  adsorbé sur les sites de Lewis ou  $\text{NH}_4^+$  sur les sites de Bronsted (24) et, de même, la pyridine et les ions pyridinium (25). Ces mesures sont difficilement quantitatives mais permettent de montrer par exemple que l'alumine porte essentiellement une activité de Lewis tandis que les silice-alumine possèdent ces deux types de sites.

En conclusion, il faut bien souligner que l'on n'a actuellement qu'une connaissance globale, et statistique, de la surface des catalyseurs acides : elle porte des sites de Bronsted et des sites de Lewis, des sites forts et faibles, accessibles ou cachés au fond des pores, denses ou plutôt isolés, etc. En outre, on admet que la surface porte aussi des centres basiques (par exemple les doublets des oxygènes du réseau) qui, sur un solide, peuvent cohabiter avec les sites acides sans se neutraliser comme cela se produirait en phase fluide, et collaborer avec eux dans les réactions de catalyse (26). Mais il reste beaucoup à faire pour définir avec plus de précision les propriétés des surfaces acides, ou même pour obtenir des catalyseurs mieux définis, dont la répartition des acidités soit plus étroite. Les silice-alumine désaluminés en sont un exemple (27).

### Relation entre l'acidité et l'activité

Étant donné l'imprécision inévitable que nous venons de souligner dans la caractérisation de l'acidité superficielle, il est remarquable qu'il y ait souvent une très bonne corrélation entre l'activité des catalyseurs et leur acidité. L'exemple du craquage du cumène sur des catalyseurs silice-alumine, publié par Tamele (15), est bien classique. Des corrélations comparables ont été obtenues pour des alumines de transition Rhône-Progil (28) entre l'adsorption d'ammoniac et l'isomérisation des *n* butènes en isobutènes (figure 4), la déshydratation de l'éthanol (figure 5), la réaction de craquage sélectif des alkyl cyclohexanes (paring reaction: 29) (fig. 6).



Figures 4 et 5. Activités intrinsèques de gels mixtes  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  pour l'isomérisation des butènes ( $k_i$ ) et la déshydratation de l'éthanol ( $k_d$ ) en fonction de la quantité d'ammoniac chimisorbé

(d'après 28).

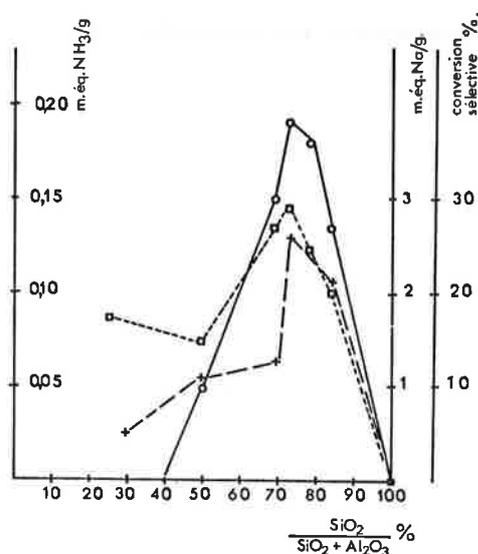


Figure 6. Catalyseurs  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  de teneur en silice croissante

(d'après 28).

□ : adsorption de  $\text{NH}_3$ .

O :  $\text{Na}^+$  échangeable.

+ : activité (« paring reaction »).

Il y a de plus, une corrélation entre l'activité spécifique et la quantité d'ions  $\text{Na}^+$  fixés à l'origine sur le solide et échangeables par des ions  $\text{NH}_4^+$  (figure 7). Dans ces exemples, l'activité croît avec l'acidité mais ne lui est pas strictement proportionnelle et on voit même que le sens de la courbure dépend de la réaction considérée. Au contraire, Dzisko (30) a obtenu une rigoureuse proportionnalité entre l'acidité et les vitesses de déshydratation de l'éthanol et de l'isopropanol sur des séries de catalyseurs  $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ , la vitesse de craquage du cumène sur  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  et celle de la déshydratation de l'isopropanol sur  $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ .

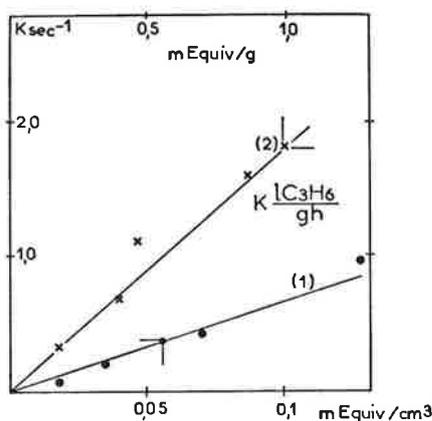


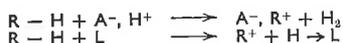
Figure 7. Influence du nombre de centres acides de la surface du catalyseur sur son activité

1) décomposition du cumène sur silice-alumine à 400 °C;

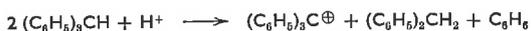
2) décomposition de l'isopropanol sur silice-magnésie à 325 °C.

Pourtant, on est bien obligé d'admettre que le mécanisme d'action des catalyseurs acides solides n'est pas encore complètement élucidé et que de nombreux points restent obscurs. En voici quelques exemples : Quelle que soit la nature des sites acides, les transformations que subit la molécule réagissante s'expliquent au mieux par un mécanisme de carbocations qui se forment le plus simplement à partir de sites de Bronsted comme le soulignent Hall et coll. (31). La réactivité relative des divers hydrocarbures éthyléniques, sur alumine, en fonction de leur structure, s'interprète notamment très bien ainsi (32). Pourtant l'alumine porte surtout des sites de Lewis.

Les catalyseurs acides attaquent les molécules d'hydrocarbure saturé, qui s'isomérisent à leur contact, mais on ne sait toujours pas très bien comment se produit cette première attaque. On suppose qu'il y a départ de proton :



mais on n'en a jamais vraiment apporté la preuve ni examiné les conséquences possibles. Par contre, on a montré que la réaction n'est pas celle-là dans le cas du triphényl méthane, sur silice-alumine (31)



Ce type de réaction est-il généralisable ? Comment le site catalytique règle-t-il la sélectivité des réactions ? Pour prendre un seul exemple, rappelons que les hydrocarbures saturés peuvent s'isomériser ou se craquer sur les acides. La sélectivité en isomérisation, qui donne les produits utiles, dépend de la force des sites et de leur nombre, ou de leur concentration sur la surface (33).

On ne sait pas jusqu'à présent par quel moyen le site catalytique impose au carbocation qui est à son contact de s'isomériser ou de se craquer.

Il a été démontré que le nombre de sites réellement actifs est parfois très inférieur au nombre de sites mesurés par adsorption des bases : dans une étude de l'isomérisation du butène sur alumine et silice-alumine, Hightower et Hall (34), par échange avec des hydrocarbures deutériés, précisent que 2 % seulement des protons de l'alumine sont actifs et moins de 1 % dans le cas du catalyseur  $SiO_2 - Al_2O_3$ . Dans ces conditions, on peut se demander quelle importance il faut attacher aux corrélations activité-acidité et même aux mesures d'acidité. Par contre, il serait important de préciser les particularités de ces quelques sites qui assurent à eux seuls tout le travail. Il arrive d'ailleurs que les sites actifs ne soient pas ceux qui préexistent sur le catalyseur et que l'on a pu mesurer au préalable par des méthodes statiques. Hall et coll. (34) ont montré que le catalyseur silice-alumine utilisé pour l'isomérisation des oléfines se recouvre d'un dépôt hydrocarboné en début d'opération et que les sites catalytiques sont « induits » dans ce polymère. La nature de ces sites, leurs propriétés et la façon dont celles-ci dépendent du solide qui leur sert de support demandent, à notre avis, à être précisées.

## Conclusion

Ces quelques questions, choisies parmi celles que cherchent à résoudre actuellement les Équipes de recherches qui se sont spécialisées dans l'étude des catalyseurs acides, sont seulement destinées à montrer qu'on ne peut pas se contenter de les caractériser et de décrire leur fonctionnement d'une façon par trop simpliste, même sans se pencher sur des détails imperceptibles.

Peut-être l'étude des propriétés catalytiques des zéolithes qui en est encore à ses débuts, tout au moins si l'on considère seulement la recherche « universitaire », apportera-t-elle des informations sur les points obscurs. On connaît bien leur structure cristalline ; elles sont donc mieux définies que les alumines, alumines chlorées et silice-alumine, qui ont surtout servi jusque là ; elles sont néanmoins modifiables d'une façon très fine par l'échange progressif des cations. Elles constituent donc un matériau de choix pour une étude systématique.

## IV. Catalyse par les métaux

La propriété que présente le platine de provoquer l'oxydation de l'alcool ou l'explosion des mélanges  $H_2 + O_2$  est connue depuis le XVII<sup>e</sup> siècle et le platine est depuis lors considéré

comme l'exemple le plus typique des catalyseurs solides, mais on connaît actuellement de très nombreux autres exemples de catalyse par les métaux.

On citera pour mémoire :

la synthèse de l'ammoniac sur Fe, son oxydation en NO sur toiles de Pt, les réactions d'hydrogénation des composés organiques insaturés (éthyléniques, acétyléniques, aromatiques, cétones, etc.) sur Ni, Pd, Pt, la déshydrogénation des alcools sur Cu, la synthèse de l'oxyde d'éthylène sur Ag, la décomposition de l'hydrazine sur Ir (utilisation de l'hydrazine comme monergol pour la micropropulsion spatiale), etc.

Dans ces applications, les métaux sont rarement utilisés à l'état massif, car leur surface spécifique est alors trop faible. Ils sont généralement déposés, à raison de quelques pour cent en poids, sur un support tel que charbon actif, alumine, kieselguhr, etc., ce qui a pour effet d'augmenter la surface active disponible par unité de masse du métal (fréquemment coûteux), et aussi de stabiliser le catalyseur qui a toujours tendance à perdre son activité par frittage ou par empoisonnement. En contrepartie, le métal caché dans les pores du support est moins accessible aux réactifs et la vitesse peut alors être limitée par la diffusion.

Comme le montrent les exemples ci-dessus, les métaux les plus couramment utilisés et étudiés sont les métaux de transition du groupe VIII et leurs voisins dans la classification périodique. Ils catalysent des réactions d'oxydoréduction : oxydation, hydrogénation, déshydrogénation, etc.

Les questions naïves que l'on peut alors se poser sont du type : pourquoi et comment ? Pourquoi les métaux sont-ils des catalyseurs ? Pourquoi ceux-là et pas d'autres ? Et comment ceux-là agissent-ils ?

Ces questions n'ont toujours pas reçu de réponse complètement satisfaisante, mais les nombreux travaux expérimentaux qu'elles ont suscités ont apporté des éléments de réponse partiels et complémentaires. Selon les circonstances ou les préoccupations personnelles, on peut mettre l'accent sur les propriétés du solide ou des molécules réagissantes, sur le « facteur électronique », le « facteur géométrique » ou les intermédiaires de réaction superficiels.

### Le facteur électronique

On a évidemment cherché à rendre compte de l'adsorption et de l'activation des molécules par les métaux en faisant appel aux propriétés particulières de la liaison métallique. Renvoyant pour l'essentiel aux ouvrages spécialisés (2), nous rappellerons seulement que dans la théorie de Pauling (35) la liaison métallique est assurée par une « résonance » s'étendant à tout le cristal et à laquelle chaque atome participe par des orbitales hybrides. On peut alors calculer pour la liaison métallique un certain « pourcentage de caractère *d* » qui est par exemple de 36 pour le cuivre, 40 pour le nickel et 44 pour le platine (36).

On peut aussi représenter la répartition énergétique des électrons dans le métal par un diagramme de bandes, la bande supérieure étant incomplètement remplie de sorte que les électrons ainsi que les trous restants sont mobiles et aisément disponibles, soit pour assurer la conduction dans la masse, soit pour établir des liaisons à la surface avec les molécules adsorbées. Ces liaisons peuvent aussi bien se faire avec des donneurs qu'avec des accepteurs, ou résulter d'un partage équitable des électrons entre le métal et l'adsorbat.

Cette ambivalence permet d'admettre, sinon de comprendre, que les métaux puissent chimisorber, et donc activer, avec

ou sans dissociation, des molécules très diverses au nombre desquelles nous retiendrons spécialement :

$H_2$ ,  $O_2$ , et les hydrocarbures saturés (avec dissociation), les hydrocarbures insaturés (avec ou sans dissociation).

On a évidemment cherché à établir des corrélations entre les propriétés électroniques des métaux de transition et leur activité catalytique. Boudart (37) a suggéré d'utiliser le pourcentage de caractère  $d$  de la liaison métallique comme paramètre caractéristique, et l'on a en effet établi diverses corrélations entre ce paramètre et l'activité des métaux pour l'hydrogénation de l'éthylène (38) (figure 8), l'hydrogénélyse de l'éthane (39), du néopentane (40), ou du cyclopentane (41-42). Dans ces réactions

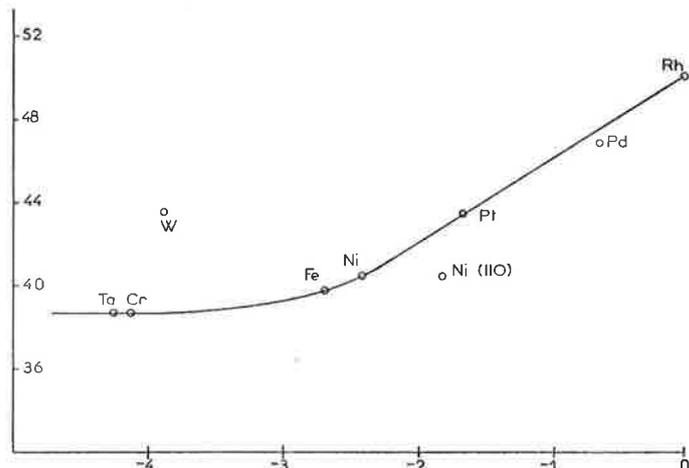


Figure 8. Activité des métaux pour l'hydrogénation de l'éthylène en fonction du pourcentage de caractère  $d$  de la liaison métallique

En ordonnée: pourcentage du caractère  $d$   
En abscisse:  $\log_{10}$  du taux d'hydrogénation  
[d'après O. Beeck (38)].

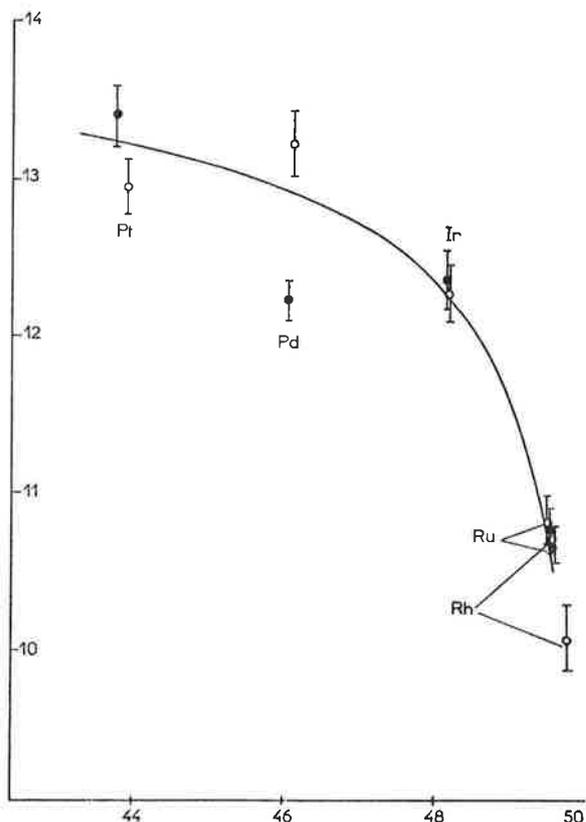


Figure 9. Vitesse d'oxydation de l'éthylène et du propylène sur métaux en fonction du pourcentage de caractère  $d$  (en abscisse)

[d'après N. W. Cant et W. K. Hall (43)].

○ Oxydation de l'éthylène à 130 °C.

● Oxydation du propylène à 150 °C.

En ordonnée: le  $\log$  du taux d'éthylène ayant réagi ( $\text{mole s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ).

d'hydrogénation ou d'hydrogénélyse, l'activité augmente avec le pour cent de caractère  $d$  tandis qu'elle varie en sens inverse pour les réactions d'oxydation (43) (figure 9). On peut donc penser que ce paramètre règle l'énergie de l'adsorption de l'hydrogène et de l'oxygène et, par là, leur « activation », mais il faut se garder de conclusions trop hâtives.

D'abord il est fréquent que les points représentatifs se placent sur deux courbes différentes, l'une pour les métaux de la première série de transition, l'autre pour les autres (39-41), ce qui laisse à penser que le paramètre cristallin (facteur géométrique) a autant d'importance que le pourcentage de caractère  $d$ .

Il faut ensuite se souvenir que l'activité d'un catalyseur pour une réaction donnée est définie par deux grandeurs, l'énergie d'activation et le facteur préexponentiel. En toute rigueur, la comparaison des vitesses à une même température n'a de sens précis que si les énergies d'activation sont les mêmes pour tous les métaux, ce qui est loin d'être le cas général (39, 42, 44).

De telles corrélations, il convient de le souligner ici, ne peuvent être clairement interprétées que si elles portent sur des réactions très simples comme, par exemple, une adsorption sans dissociation. Or les réactions citées sont constituées par une succession, en général inconnue, d'étapes élémentaires d'adsorption, réaction et désorption. L'établissement de telles corrélations reflète donc surtout l'impatience avec laquelle les Chercheurs désirent publier leurs résultats sous une forme qui leur donne apparemment une portée plus générale.

#### Le facteur géométrique

Une idée simple a longtemps servi de guide pour l'interprétation des propriétés catalytiques des métaux : il doit y avoir un certain accord entre la géométrie des molécules réagissantes et celle de la surface.

Si l'on considère par exemple la molécule de benzène, on admettra facilement que pour pouvoir l'adsorber et donc l'hydrogéner, le métal doit présenter en surface un arrangement hexagonal dont le paramètre soit compris entre certaines limites : en conséquence, seront seuls capables d'hydrogéner les aromatiques les métaux cristallisant dans le système cubique à faces centrées ou hexagonal compact, et dont les rayons atomiques sont compris entre 1,2 et 1,4 Å (45). Cette règle simple permet de prévoir, que les métaux du groupe VIII et eux seuls, peuvent catalyser l'hydrogénation du benzène, à l'exception du fer dont le système cristallin (cubique centré) n'est pas convenable, et c'est bien ce que l'on constate. Le cuivre présente un cas particulier; il satisfait à la règle ci-dessus mais il ne peut pas hydrogéner le benzène parce que sa bande  $d$  est complètement remplie (46).

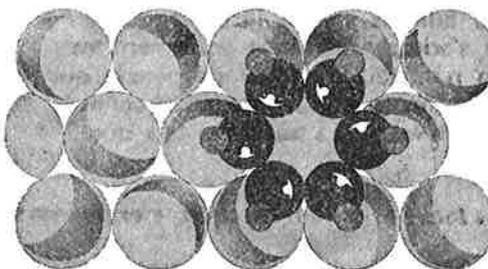


Figure 10. Schéma de l'adsorption du benzène sur une face cristalline à symétrie hexagonale

[d'après (46)].

Cette idée a été généralisée par Balandin dans sa théorie des multiplets dont on trouvera ailleurs (47) un exposé d'ensemble.

Elle sert de fondement aux nombreuses corrélations expérimentales entre l'activité des métaux de transition et la valeur du rayon atomique ou de la longueur de l'arête

de la maille. A titre d'exemple, Beeck (48) (figure 11) a constaté qu'en portant la vitesse d'hydrogénation de l'éthylène en fonction du paramètre cristallin, on obtient une courbe avec un maximum, ce qui est très satisfaisant pour l'esprit : cela correspondrait à un minimum de distorsion de la molécule d'éthylène, lors de son adsorption par ses deux carbones, sur deux atomes voisins du métal.

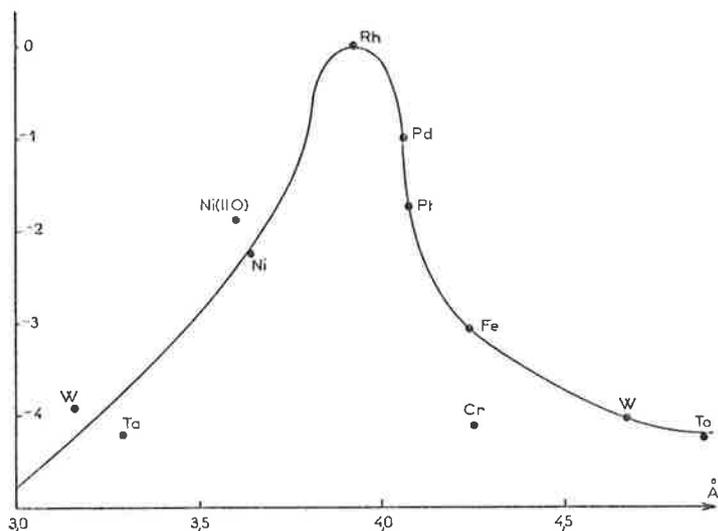


Figure 11. Activité des métaux pour l'hydrogénation de l'éthylène en fonction de la distance entre atomes

[d'après Beeck (48)].

En ordonnée: le log du taux d'hydrogénation.

Les vitesses d'oxydation de l'éthylène (43) ou l'énergie d'activation de l'hydrogénolyse du cyclopentane (42) sont en bonne corrélation avec le rayon atomique du métal, mais leur variation est monotone. Malheureusement, on ne peut pas s'en tenir, et c'est bien dommage, à ces idées simples : on sait maintenant (10) que le fer est capable de catalyser l'hydrogénation du benzène. Il se trouve seulement qu'il s'encrasse très rapidement et c'est pourquoi on a pu le croire inactif. De plus, la condition géométrique ci-dessus pour l'adsorption du benzène implique, bien que personne ne l'ait souligné jusque là, que seules les faces cristallines à symétrie hexagonale sont actives pour l'hydrogénation des aromatiques.

Or on sait avec certitude (53) que, dans cette réaction, l'activité du platine, par exemple, est, dans tous les cas étudiés, proportionnelle à l'aire totale du métal mesurée par chimisorption d'hydrogène. Il faudrait donc admettre, ou bien que l'hydrogène ne s'adsorbe que sur les faces à symétrie hexagonale, ou bien que celles-ci constituent dans tous les cas une fraction constante de l'aire totale. Il est plus raisonnable, quoi qu'il en coûte, d'abandonner la condition géométrique admise jusque là et d'accepter l'idée que le benzène s'adsorbe et réagit également sur toute la surface. Rien n'interdit d'ailleurs de penser que le benzène adsorbé est lié à un seul atome de métal comme dans les complexes des métaux de transition tels que  $(C_6H_6)_2Cr(CO)_3$ .

#### Notion de réaction « facile » et de réaction « exigeante »

Même si cela n'est pas vrai pour l'hydrogénation du benzène, il reste concevable que la surface du métal n'ait pas des propriétés uniformes mais que les réactions se produisent préférentiellement sur certains sites particuliers tels que arêtes, sommets, défauts, etc. Cette idée est fort ancienne, puisqu'elle revient à admettre qu'il existe à la surface des « centres actifs » spécifiques, mais elle a été reprise récemment d'une façon particulièrement claire et convaincante par Boudart (49) qui a proposé de faire une distinction fondamentale entre : les réactions « faciles » ou insensibles à la structure des

catalyseurs pour lesquelles la vitesse est simplement proportionnelle à l'aire métallique totale : pour une telle réaction tout atome superficiel accessible constitue un centre actif dont les propriétés sont indépendantes de sa position et de son environnement ;

les réactions « exigeantes », ou sensibles à la structure, dont la vitesse intrinsèque dépend du mode de préparation du catalyseur. De telles réactions doivent se faire préférentiellement, sinon exclusivement, sur certaines parties de la surface.

Boudart a donné une liste des réactions catalysées par le platine que l'on peut classer dans la catégorie des réactions « faciles » (50).

On y trouve par exemple l'oxydation de  $H_2$  et de  $SO_2$ , étudiée par Borekov, l'échange  $H_2 - D_2$ , l'hydrogénation des oléfines, la déshydrogénation du cyclohexane et des alcools étudiés par Poltorak. On peut y ajouter la déshydrogénation du triméthyl 113 cyclohexane, d'après les travaux de Beaufilet et coll. (51), et l'épimérisation, ou inversion de configuration des carbones tertiaires (44), mais les exemples étudiés avec le plus de détails sont ceux de l'hydrogénation du cyclopropane par Boudart (52) et du benzène par Aben (53). Sur une série de catalyseurs dont le pourcentage de métal accessible variait de 0,0039 % à 73 %, la vitesse intrinsèque (par atome accessible) d'hydrogénation du cyclopropane n'a varié que du simple au double et cette variation elle-même peut être mise sur le compte d'un effet de support. Dans le cas de l'hydrogénation du benzène, l'activité intrinsèque est indépendante de la dispersion et de la nature du support, non seulement pour le platine mais également pour le palladium et le nickel.

Boudart a donné les premiers exemples de réactions « exigeantes » avec l'hydrogénolyse et l'isomérisation du néopentane sur platine (50), en préparant des catalyseurs dont l'activité intrinsèque variait dans le rapport de 1 à 50 pour l'isomérisation et de 1 à 600 pour l'hydrogénolyse. On peut y ajouter l'hydrogénolyse de l'éthane (54, 55), du cyclopentane (56) et donc sans doute de toutes les liaisons C—C sauf celle du cyclopropane, ainsi que l'échange entre le benzène et le deutérium (57). Cette dernière réaction semble présenter des « exigences » très différentes des précédentes (figure 12).

On doit alors se demander quelle est la nature des sites particuliers sur lesquels se fait telle ou telle réaction « exigeante ».

On a fait quelques suggestions intéressantes pour répondre à cette question difficile. Boudart (49) a expliqué qualitativement les particularités des réactions du néopentane en remarquant que celui-ci ne pouvait s'adsorber par 3 atomes de carbone que sur les faces cristallines 111. Il s'isomériserait de préférence sur ces faces, tandis qu'ailleurs, à la suite d'une adsorption par deux atomes de carbone, il donnerait plutôt l'hydrogénolyse. Anderson (58), étudiant les réactions du  $n$  hexane sur films de platine ultra-minces, constate une importante déshydrocyclisation et il admet que celle-ci se fait de préférence sur les sommets des cristallites, qui doivent être plus nombreux dans les films minces que dans les films épais. La déshydrocyclisation est la réaction inverse de l'hydrogénolyse et doit donc faire intervenir les mêmes sites. Bien que certains résultats aient été expliqués d'une façon différente (59), il faut considérer très sérieusement cette interprétation. Elle s'accorde en tout cas avec les observations de Gault et coll. (60), d'après lesquelles la sélectivité du platine supporté pour les réactions d'hydrogénolyse du méthyl cyclopentane et d'isomérisation des hexanes dépend de la taille des cristallites du métal. On peut d'ailleurs déduire de ces travaux que l'isomérisation des hydrocarbures sur les

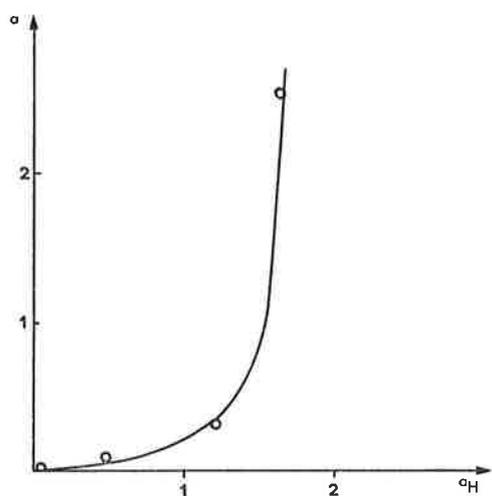
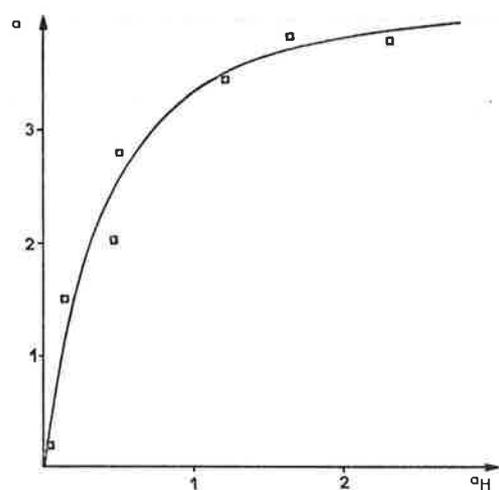


Figure 12. Activité de catalyseurs platine-alumine d'aire métallique variable (57).

En abscisse : activité pour l'hydrogénation du benzène.  
 En ordonnée de la figure 12a (en haut) : activité pour l'échange  $C_6H_6 \rightleftharpoons D_2$ .  
 En ordonnée de la figure 12b (en bas) : activité pour l'hydrogénéolyse du cyclopentane.

métaux par le mécanisme de « déplacement de liaison » est également une réaction « exigeante ». L'isomérisation du néopentane étudiée par Boudart en est du reste un cas particulier.

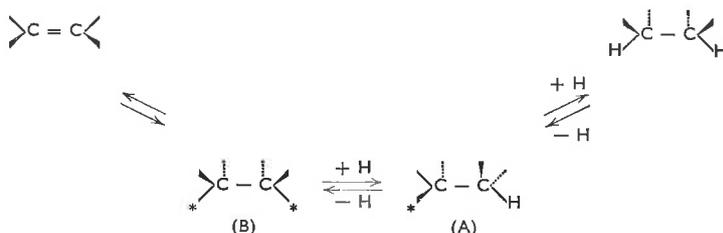
Ainsi, on admet de plus en plus à l'heure actuelle que les réactions de catalyse par les métaux ne sont pas aussi simples qu'on le pensait. L'adsorption de l'hydrogène, de l'oxygène, des oléfines et du benzène se fait sans doute indifféremment sur tous les atomes accessibles, sans aucune condition géométrique ou électronique, et cela est difficilement compréhensible d'un point de vue théorique. Les réactions « exigeantes », par contre, réclament des sites particuliers. La taille et la forme des cristallites dans les métaux supportés sont alors des paramètres importants de l'activité et de la sélectivité. Il est bien évident qu'il faudra d'abord identifier les centres actifs avant de chercher à expliquer plus avant le mécanisme de l'action catalytique.

### Les intermédiaires réactionnels sur métaux

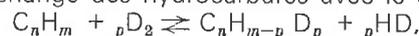
Oublions maintenant le catalyseur pour porter l'attention sur la molécule qui réagit à son contact. La connaissance de l'acte catalytique doit en effet comporter une description des intermédiaires réactionnels adsorbés. Cela est vrai de tous les catalyseurs, qu'ils soient métalliques, acides ou semi-conducteurs, mais c'est sans doute dans le cas des métaux que les mécanismes de réaction ont été étudiés avec le plus de détails. Nous développerons donc particulièrement ce chapitre, à titre d'exemple.

Certains intermédiaires réactionnels ne posent pas de problèmes : bien que les études de thermodesorption sur le platine aient montré que l'hydrogène s'y trouve sous 4 formes différentes (61), on admet généralement que la chimisorption *utile* se fait simplement avec dissociation en atomes H, éventuellement mobiles sur la surface. Pour les molécules plus complexes on a imaginé divers types d'intermédiaires réactionnels. Nous nous limiterons à ceux qui interviennent dans les réactions des hydrocarbures saturés et éthyléniques.

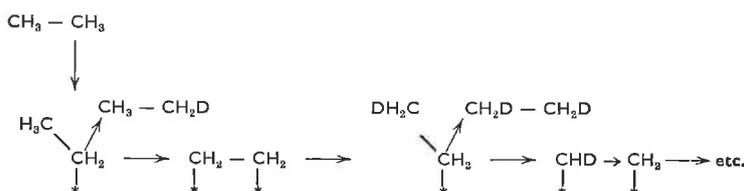
Le mécanisme d'Horiuti-Polanyi (62) rend compte, pour l'essentiel, de l'hydrogénation catalytique : on suppose que les hydrocarbures peuvent donner des espèces mono-adsorbées (A) et diadsorbées  $\alpha \beta$  : (B).



Les mêmes espèces rendent compte qualitativement de la réaction d'échange des hydrocarbures avec le deutérium,



spécialement lorsque chaque étape d'adsorption conduit à l'échange d'un seul atome d'hydrogène (échange simple). Dans la plupart des cas, il se produit un échange multiple (63, 64) où plusieurs des atomes d'hydrogène de l'hydrocarbure sont remplacés au cours d'un seul séjour de la molécule sur la surface. S'agissant de l'éthane, par exemple, un passage rapide des espèces monoadsorbées aux espèces diadsorbées permet d'en rendre compte :



mais cela s'observe aussi, bien que plus difficilement, pour le méthane et le néopentane. On doit alors admettre l'existence d'espèces  $\alpha, \alpha$ -diadsorbées, voire triadsorbées

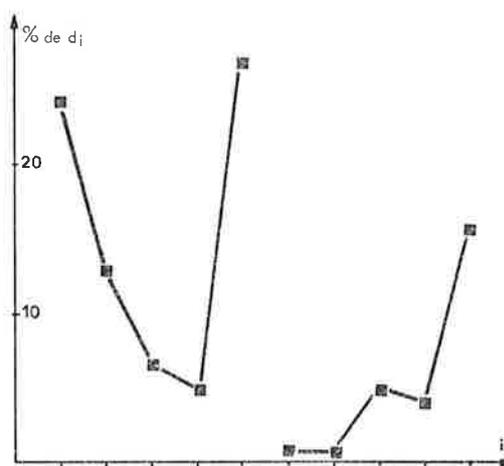
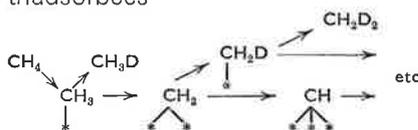
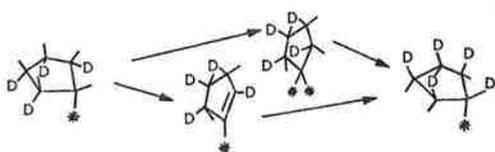


Figure 13. Répartition initiale des molécules  $C_5H_{10-i}D_i$  dans l'échange du cyclopentane à 0 °C sur Pd d'après Kemball (63)].

En étudiant l'échange du cyclopentane avec le deutérium, on a découvert un phénomène jusque là insoupçonné : au cours d'un même séjour sur le catalyseur, spécialement sur palladium, la molécule peut échanger d'un coup tous ses hydrogènes. La répartition du deutérium dans les produits initiaux présente, comme le montre la figure 13 un maximum en  $d^{10}$ , avec un autre maximum en  $d^5$  suivi d'une discontinuité. Il faut donc imaginer un mécanisme qui rende possible l'échange à la fois sur la face du cycle en contact avec le catalyseur et sur la face opposée.

De nombreux travaux auxquels sont associés les noms de Kemball (64), Burwell (65), Gault (66), Rooney (67) et de leurs élèves, ont été consacrés ces dernières années à ces questions, et il est passionnant de suivre la progression par bonds successifs des idées et des connaissances dans ce domaine. Cela est assez représentatif du type de progrès que l'on a pu faire récemment dans la compréhension du mécanisme des réactions catalytiques. Nous en résumerons quelques étapes :

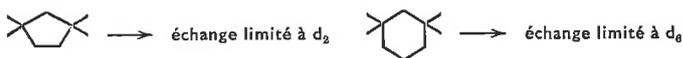
1. On pouvait imaginer que la molécule de cyclopentane adsorbée, après avoir subi l'échange multiple sur la première face, se retournerait sans désorption au moyen d'un intermédiaire  $\alpha, \alpha'$ -diadsorbé ou de type vinylique :



mais ceux-ci ont été rapidement écartés, car de formation trop difficile.

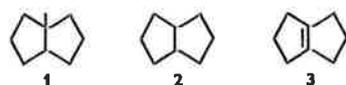
2. En étudiant l'échange de cyclopentanes substitués, on constate que l'échange sur les deux faces ne se produit pas s'il n'y a que deux C non quaternaires successifs, et est limité à 5 des 6 hydrogènes disponibles si la molécule présente trois C non quaternaires successifs.

Ceci conduit Rooney (67) à postuler l'existence d'un intermédiaire triadsorbé  $\alpha, \beta, \gamma$  de type  $\pi$  (intermédiaire  $\pi$  allylique) tel qu'on le rencontre fréquemment dans les complexes des métaux de transition. Cet intermédiaire serait capable de fixer H sur ses carbones extrêmes, indifféremment par le dessus ou par le dessous. Il autorise alors bien l'échange sur les deux faces, d'ailleurs sans retournement de la molécule, mais seulement dans le cas où il y a plus de 2 carbones non quaternaires successifs



3. Parallèlement Burwell (68) propose qu'un éthylénique adsorbé (ou une espèce diadsorbée  $\alpha, \beta$ ) soit capable de se retourner face pour dos sur la surface sans désorption (« roll-over »). On verra aisément que cette hypothèse conduit aux mêmes résultats que celle de Rooney. Elle explique peut-être mieux la répartition initiale du deutérium dans l'échange du cyclopentane, car il suffit d'un seul retournement pour échanger 8 atomes d'hydrogène et de 2 pour échanger les 10 tandis qu'il faut former successivement 5 espèces allyliques pour arriver au même résultat. Mais le mécanisme de ce retournement est difficile à comprendre et pendant plusieurs années l'intermédiaire allylique a eu la faveur des spécialistes.

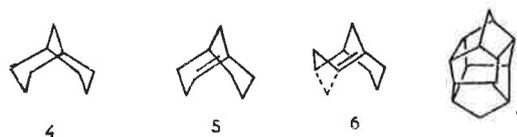
4. Rooney (69) a finalement trouvé une molécule-modèle permettant de trancher entre ces deux possibilités. Il s'agit du méthyl-1 bicyclo[3.3.0]octane 1



On verra en effet aisément que l'intervention de

complexes  $\pi$ -allyliques successifs permet dans ce cas l'échange en une seule adsorption des 13 hydrogènes portés par les cycles, tandis que le « roll over » ne permet d'en échanger plus de 11 qu'en inversant la jonction des cycles de *cis* en *trans*, ce qui paraît très difficile. De fait, la répartition initiale du deutérium s'arrête à  $d_{11}$  dans l'échange du composé 1 sur palladium tandis qu'elle va normalement jusqu'à  $d_{14}$  pour le bicyclo[3.3.0]octane sans méthyle angulaire 2, qui peut se retourner sans apparente inversion de configuration par l'intermédiaire de l'oléfine 3. Le « roll over » l'emporte donc sur le complexe  $\pi$ -allylique et il est particulièrement satisfaisant que ce soit l'un des inventeurs de ce dernier qui ait tranché la question.

5. Pour en revenir aux espèces biadsorbées qui interviennent dans l'échange ou même dans l'hydrogénation (Horiuti-Polanyi), on s'est longtemps demandé si elles étaient de type  $\sigma$ , les carbones étant dans un état d'hybridation  $sp^3$  ou de type  $\pi$  avec une hybridation  $sp^2$ . Burwell (70) ayant montré que le bicyclo[3.3.1]nonane 4 s'échangeait sur les deux cycles en une seule fois, ce qui suppose le passage par une espèce biadsorbée 1-2 en tête de pont, et l'oléfine correspondante 5 semblant interdite par la règle de Bredt, on admettait que l'espèce biadsorbée était du type  $\sigma$



Mais récemment Rooney (71) a fait remarquer que ce raisonnement était fragile car l'oléfine 5 est acceptable si l'un des cycles se met en conformation bateau 6.

Pour trancher cette question, il a étudié l'échange de l'hydrocarbure polycyclique 7 dont la géométrie est telle qu'il peut donner des espèces  $\alpha, \beta$ -diadsorbées de type  $\sigma$  seulement. Les résultats expérimentaux montrent qu'il n'y a pas d'échange multiple et donc pas d'espèce biadsorbée dans ce cas. C'est un argument très convaincant pour que l'on admette désormais que les espèces biadsorbées sont de type  $\pi$ .

## Conclusions

Les exemples ci-dessus sont loin de représenter la totalité des recherches menées actuellement sur les métaux, mais ils nous ont semblé bien représentatifs de la façon dont progressent actuellement nos connaissances : en ce qui concerne la surface active que l'on ne peut plus supposer plane et uniforme, mais où l'on doit s'efforcer d'identifier les parties actives pour chaque type de réaction ; et en ce qui concerne le mécanisme de la réaction et les intermédiaires que donnent successivement les molécules au cours de leur transformation.

## V. Les semi-conducteurs

Les catalyseurs d'oxydation totale ou ménagée des hydrocarbures sont des métaux ou des oxydes métalliques. Les oxydes sont d'un emploi industriel extrêmement important. Il suffit pour s'en convaincre de citer les fabrications d'anhydride phtalique, d'anhydride maléique, d'acrylonitrile, de formaldéhyde, effectuées dans des procédés dont les catalyseurs sont à base de  $V_2O_5$ ,  $CuO$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $MoO_3$ ,  $SnO_2$ ,  $Sb_2O_3$ ...

En conséquence, nombreuses sont les publications concernant les semi-conducteurs, qu'il s'agisse de la simple recherche de corrélations entre les propriétés

catalytiques et les propriétés liées à la structure électronique, en particulier la conductibilité électrique, ou plus encore de leur généralisation à l'état de théorie (Wolkenstein, Dowden). Ces théories elles-mêmes ont suscité de nombreux travaux de vérification.

La conductibilité des oxydes semi-conducteurs est le fait de l'existence de niveaux d'énergie dus à des imperfections du réseau comme, à titre d'exemple, la non stœchiométrie de l'oxyde ou l'addition d'impuretés introduisant des niveaux d'énergie supplémentaires dans la bande interdite située entre les bandes de conduction et de valence. Deux types d'oxydes semi-conducteurs sont ainsi définis :

type *p*, NiO par exemple, avec une vacance de nickel (donc un excès d'oxygène)

type *n*, ZnO, avec excès de Zn.

Ces 2 types pourraient être schématisés comme suit (figures 14 et 15).

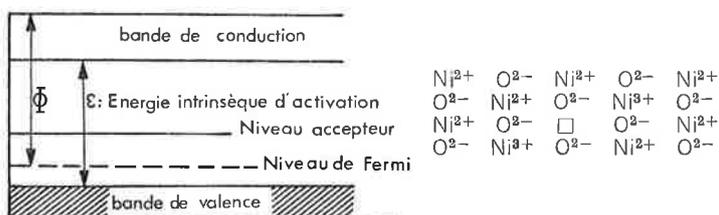


Figure 14. Semi-conducteur de type *p*.

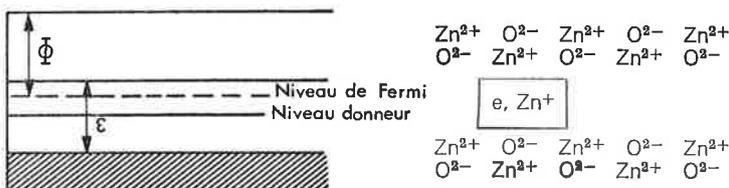


Figure 15. Semi-conducteur de type *n*.

Lorsqu'un gaz est adsorbé par un semi-conducteur, un transfert électronique a lieu et, en conséquence, la conductibilité électrique change. Le traitement de ces variations par la théorie des bandes date de 1952 (Aingrain, Dugas, Hauffe ou Weisz). Cette théorie des bandes fournit des interprétations concernant la variation de la chaleur d'adsorption en fonction du recouvrement et, en général, la cinétique de chimisorption. Elle a son prolongement dans la théorie électronique de la catalyse, de Wolkenstein. Celle-ci, plus générale, considère la position du niveau de Fermi comme un facteur dominant. Nous ne citerons pas dans le détail ces théories, données par de très nombreuses monographies (3, 5, 6, 7), et si nous les avons rappelées, c'est en raison de leur rôle initiateur dans la fructueuse recherche de corrélations entre propriétés des oxydes et propriétés catalytiques, recherche qui, de 1952 à 1972, a été l'objet de très nombreuses publications.

A propos de ces recherches, il convient de signaler deux contraintes :

l'interprétation de la chimisorption (phénomène de surface qui régit, nous l'avons vu, l'acte catalytique) en terme de structure électronique (nous renvoyons à la théorie de Wolkenstein) ;

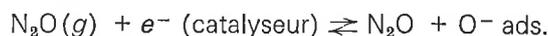
les difficultés expérimentales concernant l'obtention d'oxydes suffisamment purs, correctement dopés, présentant des surfaces « propres ».

Ces données admises, un choix dans les travaux est nécessaire. Nous n'avons considéré que quelques étapes dans l'évolution de la pensée.

Quelles sont ces étapes et quelles conclusions tirer des diverses corrélations ou théories qui les ont marquées ?

## 1. Décomposition de $N_2O$

Elle est de type électronique :



Parallèlement, un classement de l'activité des oxydes met remarquablement en évidence trois séries : Semi-conducteurs de type *p* > isolants > semi-conducteurs de type *n* (figure 16).

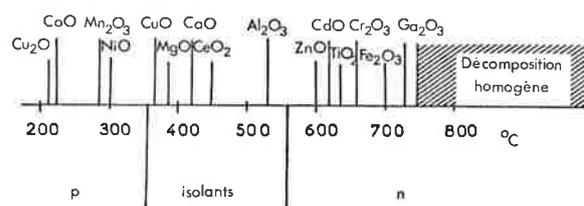


Figure 16. D'après (72) Stone « Chemistry of the Solid State » ed. par W. E. Garner Butterworths, Londres 1955.

Baker et Jenkins (73), qui interprètent avec Dell, Stone, Tiley (74) et Schwab (75) ce spectre d'activité, remarquent qu'en présence d'oxygène, la décomposition de  $N_2O$  sur les semi-conducteurs type *p* conduit à un accroissement de la conductivité du solide (processus inverse sur les semi-conducteurs type *n*). Ces observations sont explicables par la formation d'une couche d'oxygène adsorbé. L'étape lente de la décomposition de  $N_2O$  est bien une désorption par laquelle les ions  $O^-$  adsorbés transfèrent leurs électrons au catalyseur. Il s'ensuit logiquement que les oxydes de type *p* sont plus actifs que ceux de type *n* puisque leur niveau d'énergie accepteur d'électron est plus bas.

Mieux encore, dans cet ordre d'idées, Schwab (76) démontre que la modification des propriétés électroniques de NiO et ZnO par dopage suit une loi en accord avec la modification des propriétés catalytiques... (oxydation de CO, figure 17).

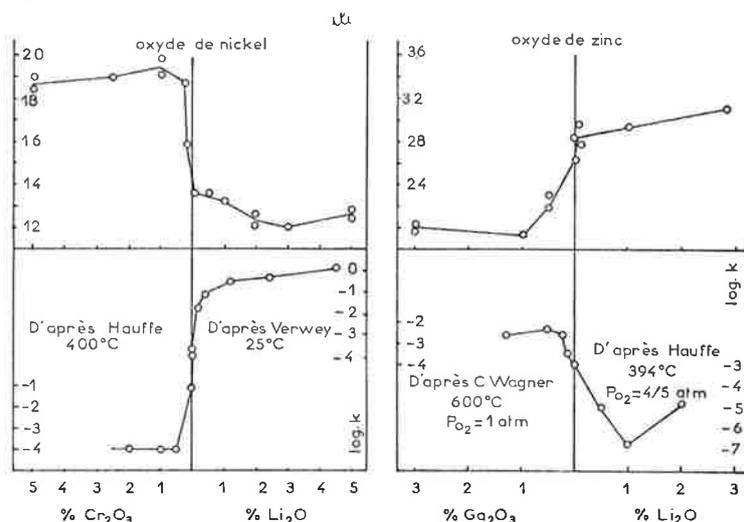


Figure 17. Énergies d'activation pour la combustion catalytique de CO et conductibilité électrique des oxydes de nickel et de zinc dopés ou non.

En ordonnées sont portées, en haut, les énergies d'activation en k.cal. et en bas, le log de la conductibilité électrique des oxydes dopés ou non.

Ces exemples, ainsi que les études de Claudel (77) ou Teichner (78), sont certes remarquables mais restent bien isolés. Non seulement, des recherches dans le même domaine conduisent à des résultats sensiblement divergents (79, 80, 81, 82), mais de plus aucune corrélation valable de ce type, quantitative ou seulement qualitative, n'a été observée lorsqu'il s'agit de réactions d'oxydation ménagée, dont l'importance n'est plus à démontrer. Quelles en sont les raisons ?

En premier lieu, les différences importantes de conductivité qu'il y a obligatoirement entre le cœur de l'oxyde et la surface. Qu'est-ce que la surface d'un oxyde et quels sont les défauts à la surface comparés à ceux de la masse du cristal, surtout lorsqu'il y a dopage ?

La conductibilité électrique utilisée par ces corrélations est déjà une propriété de type global alors que la théorie invoque en fait le défaut de réseau (comment mieux le mesurer ?) Bien des expériences ont été faites par des « physiciens » un peu trop oublieux du rôle important des modes de préparations des oxydes dopés ou non.

## 2. Théorie de Dowden (champ cristallin)

Dowden, Mac Kenzie, Trapnell (83, 84), ne trouvant aucune corrélation entre l'activité de la réaction d'échange  $H_2-D_2$  et les propriétés électroniques, proposent une extension aux oxydes des principes appliqués aux métaux et recherchent en conséquence à attribuer l'activité catalytique à l'effet du champ cristallin créé par les orbitales électroniques 3d de l'ion métallique.

Une grande activité dans l'échange  $H_2-D_2$  va donc de pair avec un nombre suffisant d'électrons d non appariés. Quand ceux-ci n'existent pas ou sont en trop petite quantité, le champ cristallin est stable (cas de  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $Cu_2O$ ,  $ZnO$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $GeO_2$ ,  $CuO$ ). L'activité est faible.

Autrement dit, les configurations stables  $d_2$ ,  $d_5$  et  $d_{10}$  correspondent à une activité faible; les systèmes actifs ont les configurations  $d_3$ ,  $d_4$ ,  $d_6$  et  $d_8$  (figure 18).

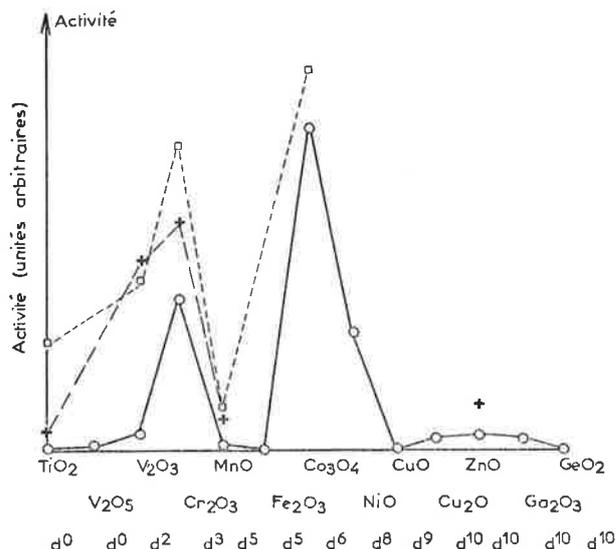


Figure 18. Activité des oxydes.

□ Disproportionation du cyclohexène.  
+ Déshydrogénation du propane.  
○ Échange  $H_2 - D_2$ .  
En ordonnée, l'activité exprimée en unités arbitraires.

Harrison (86) confirme ce point de vue par l'étude de l'hydrogénation de  $C_2H_4$ , mais cette hypothèse n'est pas sans critique. En effet, comment expliquer que  $MgO$  ait, vis-à-vis de l'échange  $H_2 - D_2$ , une activité comparable à celle de  $Co_3O_4$  ou  $Cr_2O_3$  (87) ? Comment expliquer aussi les résultats de Krylov (88) qui montrent que la vitesse de polymérisation de l'oxyde d'éthylène est très faible sur  $Cr(OH)_3$  et  $Co(OH)_3$ .

En résumé, si la théorie de Dowden apporte quelque éclaircissement à la compréhension des réactions d'hydrogénation, elle est très nettement en défaut dès que l'on considère d'autres réactions et plus particulièrement les réactions d'oxydation (89).

## 3. Cas spécial des réactions d'oxydation

En raison de l'importance déjà signalée de ces réactions, et du développement actuel des travaux de

nombreuses écoles (russe, française, hollandaise notamment), ce paragraphe fait l'objet d'un développement particulier. De très nombreuses corrélations ont été cherchées et nous retiendrons que l'activité est étudiée en fonction de : la chaleur de formation de l'oxyde, l'énergie d'activation de l'échange isotopique entre l'oxygène gazeux et l'oxygène de l'oxyde, la chaleur de désorption de l'oxygène, l'énergie moyenne de la liaison métal-oxygène, la fréquence infrarouge de la double liaison métal-oxygène, la structure de l'oxyde.

Par contre, des corrélations concernant la sélectivité ont été recherchées trop rarement.

Moro-Oka et ses collaborateurs (90, 91, 92) ont montré que la vitesse de la réaction d'oxydation du propylène (et aussi de l'acétylène, de l'éthylène et de l'isobutène) décroît lorsque l'enthalpie de formation de l'oxyde ( $\Delta H_0$  ramené à un atome d'oxygène) croît (figure 19).

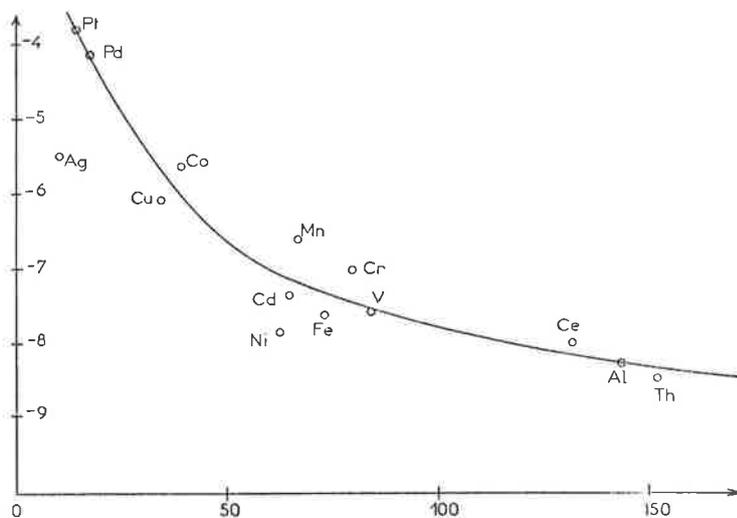


Figure 19. Activité catalytique en fonction de l'enthalpie de formation de l'oxyde.

En ordonnée:  $\log V_{300}$ .  
En abscisse:  $-\Delta H_0$  (kcal/at. O).

Germain et Laugier (93) reprennent ces données pour tenter d'expliquer le classement de 19 oxydes métalliques simples obtenus par référence à la réaction d'oxydation ménagée du toluène en benzaldéhyde, classement sans ambiguïté puisque des vitesses varient de 4 puissances de 10 entre oxyde de cobalt et oxyde d'antimoine (figure 20).

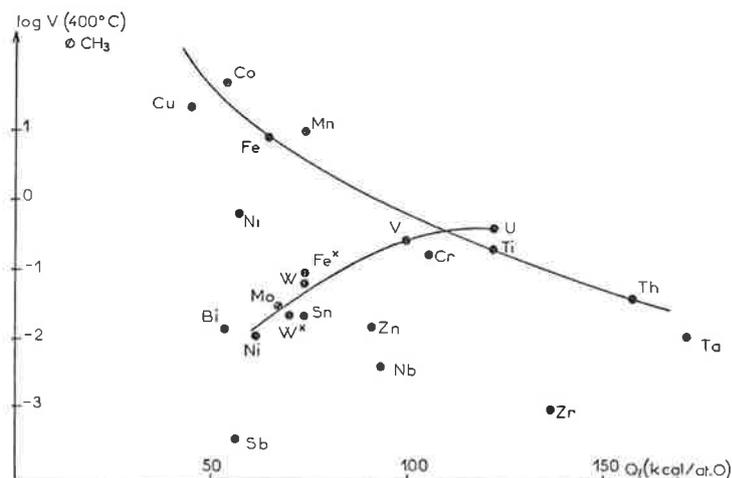


Figure 20. Vitesse d'oxydation du toluène à 400°C ( $mmole/h.m^2$ , échelle log) en fonction de l'enthalpie de formation de l'oxyde catalyseur rapportée à un atome d'oxygène,  $Q_f$  en kcal/atome O.

Si un accord qualitatif est obtenu avec Moro-Oka précité pour quelques oxydes étudiés en commun, Co — Cu — Mn — Cr — Fe — Ni — V, l'expression du log de la vitesse d'oxydation en fonction de l'enthalpie de formation de l'oxyde ne suit pas la loi attendue. Il est possible alors de prendre pour variable non pas  $\Delta H_o$  mais l'énergie moyenne de liaison MO définie par Vijn (94) comme :

$$b(\text{MO}) = \frac{-\Delta H_m + \Delta H_s + \frac{n}{4} \Delta H_D}{n} \quad \text{où}$$

$\Delta H_m$  est l'enthalpie de formation par mole d'oxyde  
 $\Delta H_s$  l'enthalpie de dissociation de la molécule d'oxygène en phase gaz

$\Delta H_D$  l'enthalpie de sublimation du métal

$n$  le nombre de charges transférées du métal aux atomes d'oxygène pour former une molécule d'oxyde.

L'activité s'exprime alors en fonction de  $b(\text{MO})$  sous forme d'une courbe en cloche définissant 2 classes d'oxydes : ceux de Sb, Bi, Sn, Mo, Zn, Mn et Cu, pour lesquels l'activité croît avec  $b(\text{MO})$ , ce qui semble indiquer que l'étape la plus lente de l'oxydation est peut-être la formation de la liaison M — O entre M et O de la phase gazeuse ;

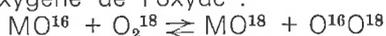
ceux de Co, V, Fe, U, Cr, Ni, Ti, Nb, Th, Ta et Zr pour lesquels l'activité décroît avec  $b(\text{MO})$  comme dans la relation de Moro-Oka. Ceci indique que la rupture de la liaison est l'étape déterminante de la réaction.

En somme, dans le cas de Sb, Bi ou Mo, l'adsorption d'O sur l'oxyde est lente, dans le cas de Ta, Nb, ou Zr la liaison M — O est trop forte.

Tout ceci paraît encore bien qualitatif.

Faut-il en attendre plus, compte tenu du fait que des oxydes ioniques et covalents sont comparés et que d'autre part  $\Delta H_o$  ou  $b(\text{MO})$  représentent une énergie globale de la liaison M — O alors que tous les oxygènes de la plupart des oxydes ne sont pas liés de manière équivalente au métal ? Nous rencontrons partout cette difficulté.

Comment mesurer correctement la « mobilité » de l'oxygène, d'autant plus que celle-ci dépend très largement des conditions dans lesquelles on l'évalue. L'école russe, sous l'impulsion de Boreskov, a étudié, dans de nombreux cas, l'échange isotopique entre l'oxygène gazeux et l'oxygène de l'oxyde :



Démontrant que l'oxygène du réseau participe à bien des réactions, Boreskov et ses collaborateurs (95, 96) mettent en évidence de nombreuses corrélations entre vitesse d'oxydation et vitesse d'échange.

Ces études appellent toute une critique. Les propriétés massiques des oxydes sont prises en considération à la place des propriétés superficielles. Une amélioration des précédents travaux est apportée par Boreskov lui-même (97, 98) qui, par étude de la variation de pression partielle d'oxygène en fonction de la température, différencie plusieurs forces de liaison métal-oxygène.

Dans le même ordre d'idées, Trifiro et Pasquon (99) proposent une corrélation entre la fréquence IR de la liaison M — O et l'activité des molybdates pour l'oxydation du propylène. Les oxydes les plus actifs ont une vibration M — O de basse fréquence.

Ces corrélations, pour intéressantes qu'elles soient, constituent pour l'instant autant de cas particuliers et le plus souvent en ce domaine, les hypothèses émises à la suite d'études de cas simples ne sont pas vérifiées si la catalyse est complexe.

Ainsi, la vitesse d'oxydation du butène-1 sur les molybdates (100) varie nettement selon que le cation est  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ou  $\text{Mn}^{2+}$ . La structure

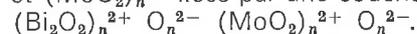
cristalline des composés (donc aussi la force de la liaison métal-oxygène, le champ cristallin ou le champ de coordinence) varie, mais ces variations ne peuvent seules expliquer les écarts observés, et Van Der Eijk en arrive à imaginer qu'un seul type de site est responsable de l'oxydation et que les composés considérés ne diffèrent que par la quantité de « sites actifs » par unité de surface.

Mais pourquoi ce changement de densité superficielle en fonction du cation lié au molybdate ?

Ces interprétations d'une réaction d'oxydation sélective conduisent actuellement à rechercher des éléments de compréhension dans la structure fine des composés. C'est dans cette voie que se sont engagés les chercheurs étudiant le molybdate de bismuth (101) et le catalyseur U — Sb — O (102).

*Catalyseur Bi — Mo — O pour l'oxydation du butène ou du propylène et l'ammoxydation du propylène*

La structure est une alternance de couches de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)_n^{2+}$  et  $(\text{MoO}_2)_n^{2+}$  liées par une couche de  $\text{O}_2^-$ .



Cette structure lamellaire est particulièrement intéressante dans un processus oxydo-réducteur. Supposons que l'adsorption de l'hydrocarbure soit localisée sur les plans  $(\text{MoO}_2)_n^{2+}$ . Une réduction du catalyseur fait migrer  $\text{O}^{2-}$  du réseau à la surface, dans une direction perpendiculaire à la surface. La réoxydation peut démarrer sur n'importe quel plan cristallin (figure 21).

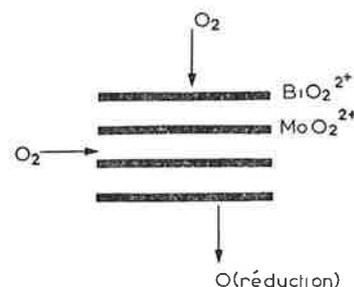


Figure 21. Structure lamellaire du catalyseur Bi — Mo — O.

Cette connaissance de la structure cristalline des oxydes apporte des précisions sur le mécanisme du schéma oxydo-réducteur et nous retrouvons non seulement ici une explication à l'activité mais surtout que la sélectivité est bien liée à la structure, c'est-à-dire à l'arrangement des plans cationiques et des plans oxygène. C'est ainsi que ce type de catalyseur ne peut conduire à une combustion (en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ) importante, car il n'y a jamais assez de  $\text{O}^{2-}$  à sa surface.

*Catalyseur U — Sb — O pour l'ammoxydation du propylène*  
 Grasselli et Suresh (102) démontrent, par une série d'expériences successives en réacteur pulsé, que la conversion du propylène en acroléine ou en  $\text{CO}_2$  (conversion portée en ordonnée sur la figure 22) décroît avec le nombre d'injections donc avec le degré de réduction du catalyseur.

Il en résulte que la formation d'acroléine (chute de sélectivité) est fonction du degré d'oxydation du catalyseur.  $\text{USb}_3\text{O}_9$  est plus sélectif que  $\text{USb}_3\text{O}_{10}$ . Les oxygènes labiles (correspondant à 6,5 % de réduction) sont plus actifs que les autres. On retrouve donc la corrélation activité, force de la liaison M — O, mais l'explication d'ordre structural est acquise avec la mise en évidence de plusieurs énergies de liaison dans un oxyde mixte défini.

Nous venons donc de voir que la sélectivité — notion bien plus importante industriellement que l'activité que l'on ajuste assez facilement par la définition du réacteur — en plus de l'activité, était dépendante de la structure des oxydes. Les critères permettant de préciser la sélectivité

des oxydes ou oxydes mixtes employés comme catalyseurs d'oxydation sont des plus minces. Quelques ébauches de corrélations — nous venons de le voir —

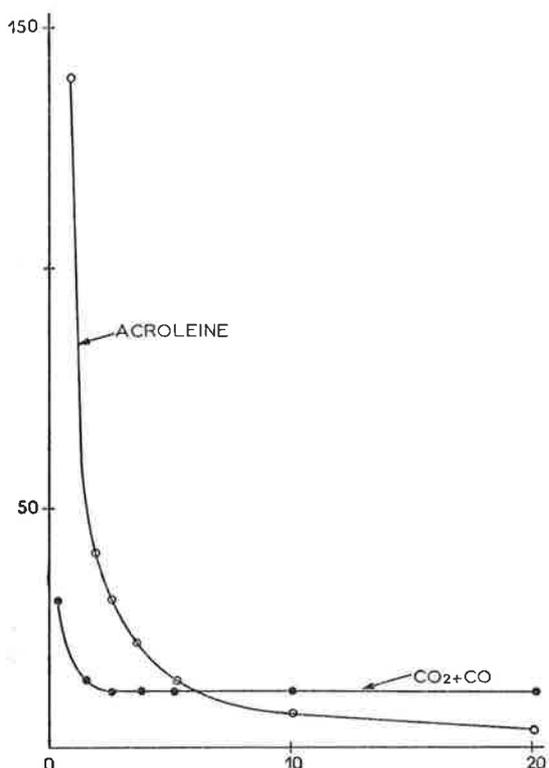


Figure 22. Activité du catalyseur en fonction du nombre d'injection.

apparaissent entre sélectivité et structure, donc force des liaisons M — O ou mieux labilité variable de différents types d'oxygène dans le solide.

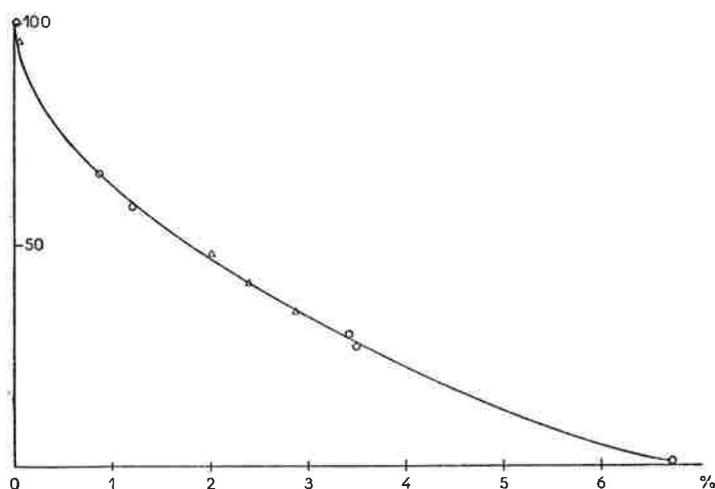


Figure 23. Formation d'acroléine en fonction du degré de réduction du catalyseur.

En ordonnée le pourcentage d'acroléine formée.  
 O Réduction préalable avec  $C_3H_8$ .  
 Δ Réduction préalable avec  $NH_3$ .

Citons à cet égard les travaux de Blanchard et Louguet (103, 106) concernant l'oxydation du benzène et du butène sur catalyseur  $V_2O_5 - MoO_3$  et de l'orthoxylène sur catalyseur  $V_2O_5 - TiO_2$ .

Dans chacun des cas, un parallélisme intéressant est observé entre la sélectivité de l'oxydation et l'énergie d'activation de la réaction d'échange isotopique (figure 24). Les oxydes pour lesquels la mobilité de l'oxygène est faible semblent les plus sélectifs, du moins dans une série donnée, représentée ici par des mixtes à base de  $V_2O_5$  et d'un autre oxyde.

Sélectivité en acide maleïque

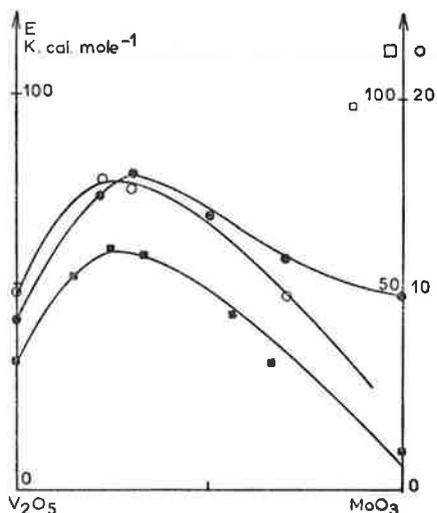


Figure 24. Oxydation du benzène et du butène sur catalyseur  $V_2O_5 - MoO_3$ .

● Énergie d'activation apparente de la réaction d'échange en fonction de la composition.  
 □ Sélectivité en acide maléique dans l'oxydation du benzène à 420 °C.  
 ○ Sélectivité en acide maléique dans l'oxydation du butène à 405 °C.

### Conclusion

Que conclure après cette revue des idées dont l'évolution fut assez marquée au cours des 20 dernières années ?

La théorie électronique de la catalyse, la théorie du champ cristallin de Dowden ont contribué à la progression des connaissances mais ne sont vérifiées que dans quelques cas simples et ne permettent en aucun cas la prévision de l'activité ou de la sélectivité d'oxydes donnés pour une réaction donnée. C'est leur grande faiblesse.

Les corrélations entre propriétés catalytiques et propriétés structurales des oxydes apportent plus, en ce sens qu'un classement des oxydes purs ou mixtes — en groupes au moins — en fonction de leur structure fine peut être élaboré. A cet égard, nous pouvons attendre beaucoup de la théorie du champ de coordinence appliqué à la connaissance des composés de surfaces résultant de l'interaction du solide et de la phase gazeuse. Des études spectroscopiques fines (I.R., E.S.C.A., R.M.N., R.P.E.) sont possibles et permettront de mesurer les liaisons interatomiques, l'arrangement géométrique et donc de calculer les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires de ces complexes.

Dès à présent, certains auteurs (107, 109) imaginent des mécanismes faisant intervenir des complexes adsorbés à la surface du catalyseur. D'autres s'attachent à la connaissance détaillée des structures du solide (101, 102, 108). C'est vraisemblablement la conjonction de ces deux disciplines, à l'interface des études de mécanisme des espèces adsorbées et de la physico-chimie du solide, qui ouvrira la voie des progrès à venir (104, 105).

### VI. Conclusion générale

Cette revue des problèmes fondamentaux posés par la catalyse hétérogène est bien sûr incomplète. Elle est également partielle car les points particuliers sur lesquels est porté l'accent résultent d'un choix délibéré des auteurs. Ils représentent leurs préoccupations principales, leurs domaines d'intérêt, et reflètent leur jugement personnel en cette matière.

Parmi les « oublis » volontaires il convient, entre autres, de signaler plus particulièrement : les zéolithes qui ont principalement donné lieu jusque là à des travaux appliqués et d'ailleurs à des réalisations

spectaculaires (craquage) ;  
les catalyseurs bifonctionnels qui ont été découverts par les chercheurs industriels avant d'être soumis pour explication et généralisation à la sagacité des universitaires ;

la photocatalyse, encore trop peu étudiée.

Peut-on situer les progrès qui restent à faire, et dans quelles voies ?

Rappelons qu'il est impossible à l'heure actuelle de prévoir de façon précise les qualités d'un catalyseur en regard d'une réaction nouvelle et réciproquement de choisir *a priori* le meilleur catalyseur pour une réaction donnée.

C'est notre but avoué mais un immense fossé nous en sépare encore.

L'accumulation d'expériences qui visent la mise au point du catalyseur (les Industriels) et de recherches de corrélations (les Universitaires) ne pourra le combler si les partenaires s'ignorent.

En outre, une des difficultés essentielles de la catalyse vient de son caractère pluridisciplinaire : la collaboration de spécialistes de la chimie du solide, de la physique du solide, des mécanismes réactionnels et aussi de spécialistes de la chimie des complexes de coordination sera essentielle pour les progrès futurs.

## Bibliographie générale

### Livres

- (1) J. M. Thomas et W. J. Thomas, *Introduction to the principles of heterogeneous catalysis*, Academic Press, 1967.
- (2) G. C. Bond, *Catalysis by metals*, Academic Press, 1962.
- (3) A. A. Balandin et coll., *Scientific Selection of catalysis*, traduit du « Russe-israël program for scientific translations », 1968.
- (4) V. Krylov, *Catalysis by non metals*, Academic Press, 1970.
- (5) P. H. Emmett, *Catalysis*, Tomes I à VII.
- (6) *Advances in catalysis*, Academic Press, Tomes I à XXI.
- (7) T. H. Wolkenstein, *Théorie électronique de la catalyse*, Masson, 1961.
- (8) J. E. Germain, *Catalytic conversion of hydrocarbons*, Academic Press, 1969.
- (9) K. Tanabe, *Solid acids and base*, Academic Press, 1970.

### Articles de synthèses

- (10) R. L. Moss, *The chemical engineer*, juin 1966, p. 114.
- (11) E. G. Derouane, *Ind. Chimique Belge*, 1971, **36**, 359.
- (12) J. Massardier, *Informations Chimie*, 1970, **90**, 69.
- (13) P. Couderc, *Chim. et Ind. Génie Chimique*, 1970, vol. 103, **8**, 913.

### Mémoires

- (14) C. L. Thomas, *Ind. Engng. Chem.*, 1949, **41**, 2564.
- (15) M. W. Tamele, *Discuss. Faraday Soc.*, 1950, **8**, 270.
- (16) H. A. Benesi, *J. phys. Chem.*, 1957, **61**, 970.
- (17) Y. Trambouze, *C.R. Acad. Sci.*, 1951, **233**, 648.
- (18) Y. Trambouze, L. de Mourgues, M. Perrin, *J. Chim. phys.*, 1954, **51**, 723.
- (19) L. Bassery, *Thèse, Lille*, 1965.
- (20) Y. Trambouze, L. de Mourgues, M. Perrin, *C.R. Acad. Sci.*, 1952, **234**, 1770.
- (21) Y. Trambouze, M. Perrin, L. de Mourgues, communication n° 55, *Le Congrès international de catalyse*, Philadelphie, 1956.
- (22) Y. Kodratoff, C. Naccache, B. Imelik, *J. Chim. phys.*, 1968, **65**, 562.
- (23) J. Basset, F. Figueras, M. V. Mathieu, M. Prettre, *J. of Catal.*, 1970, **16**, 53.

(24) J. E. Maper, R. P. Eischens, *J. phys. Chem.*, 1954, **58**, 1059; M. R. Basila, T. R. Kantner, *J. phys. Chem.*, 1967, **71**, 467.

(25) E. P. Parry, *J. of Catal.*, 1963, **2**, 371.

(26) H. Pines, J. Manassen, *Adv. in catalysis* 16, Academic Press, 1966, p. 49.

(27) D. Barhomeuf, D. Ballivet, R. Devaux et Y. Trambouze, *Bull. Soc. chim.*, 1967, p. 1495.

(28) Société Rhône-Progil, communication personnelle.

(29) C. J. Egan, G. E. Langlois, R. J. White, *J. amer. chem. Soc.*, 1962, **84**, 1204.

(30) V. A. Dzisko, 3<sup>e</sup> *Congrès international de catalyse*, Amsterdam, 1964, communication 1-19.

(31) C. Y. Wu, R. P. Porter, W. K. Hall, *J. of Catal.*, 1970, **19**, 277.

(32) R. Maurel, M. Guisnet, G. Perot, *J. Chim. phys.*, 1971, **68**, 573.

(33) J. Le Page, M. H. Renaud, *Institut Français du Pétrole*, communication personnelle.

(34) J. W. Hightower, W. C. Hall, *J. amer. chem. Soc.*, 1967, **89**, 778.

(35) L. Pauling, *The nature of the Chemical Bond*, 3<sup>e</sup> ed, Cornell University Press, 1960.

(36) L. Pauling, *Proc. Roy. Soc.*, 1949, A 196, 343.

(37) M. Boudart, *J. amer. chem. Soc.*, 1950, **72**, 1040.

(38) O. Beeck, *Discuss. Faraday Soc.*, 1950, **8**, 118.

(39) J. H. Sinfelt, D. C. Yates, *J. of Catalysis*, 1967, **8**, 82.

(40) M. Boudart, L. D. Ptak, *J. of Catalysis*, 1970, **16**, 90.

(41) Mme G. Leclercq, *Thèse, Poitiers*, 1970.

(42) R. Maurel, Mme G. Leclercq, *Bull. Soc. chim.*, 1971, p. 1234.

(43) N. W. Cant, W. K. Hall, *J. of Catal.*, 1970, **16**, 220.

(44) R. Maurel, G. Leclercq, P. Hell et L. Leclercq, *Bull. Soc. chim.*, 1971, p. 1967.

(45) J. E. Germain, *Catalyse hétérogène*, Dunod, 1959, p. 100.

(46) J. E. Germain, *Intern. Sci. and Technology*, 1965, p. 44.

(47) A. A. Balandin, *Adv. in Catalysis*, 1969, **19**, p. 1, Academic Press.

(48) O. Beeck, *Rev. modern. Physics*, 1945, **17**, 61.

(49) M. Boudart, *Advances in Catalysis*, 1969, **20**, 153.

Academic Press.

(50) M. Boudart, A. W. Aldag, L. D. Ptak, J. E. Benson, *J. of Catal.*, 1968, **11**, 35.

(51) Y. Barbaux, B. Roger, J. P. Beaufils et J. E. Germain, *J. Chim. phys.*, 1970, **67**, 1041.

(52) M. Boudart, A. Aldag, J. E. Benson, N. A. Dougharty, C. G. Harkins, *J. of catalysis*, 1966, **6**, 92.

(53) P. C. Aben, J. C. Platteeuw, B. Southamer, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1970, **89**, 449.

(54) R. A. Dalla Betta, J. A. Cusumano, J. H. Sinfelt, *J. of catal.*, 1970, **19**, 343.

(55) J. H. Sinfelt, *Catalysis Reviews*, 1970, **3**, 175.

(56) R. Maurel, Mme G. Leclercq et L. Leclercq, *Bull. Soc. chim.*, 1972, p. 491.

(57) R. Maurel, Mme G. Leclercq et J. Barbier, en publication.

(58) J. R. Anderson, R. J. Mac Donald, Y. Shimoyama, *J. of catal.*, 1971, **20**, 147.

(59) G. Leclercq, J. Trochet et R. Maurel, *C.R. Acad. Sci., C*, 1972, **275**, 857.

(60) C. Corolleur, F. G. Gault, D. Juttard, G. Maire, J. M. Muller, *J. of Catal.*, 1972, **27**, p. 466 et réf. antérieures.

(61) S. Tsuchiya, Y. Amenomiya, R. J. Cvetanovic, *J. of Catal.*, 1970.

(62) J. Horiuti, M. Polanty, *Trans. Far. Soc.*, 1934, **30**, 1164.

(63) C. Kemball, *Advances in Catalysis*, 1959, **11**, 223, Academic Press.

(64) C. Kemball, *Catalysis Reviews*, 1972, **5**, 33, M. Dekker, ed.

(65) R. L. Burwell jr, *Accounts of chem Research*, 1969, **2**, 289.

- (66) F. G. Gault, J. J. Rooney, C. Kemball, *J. of Catalysis*, 1962, **1**, 255.
- (67) J. J. Rooney, F. G. Gault, C. Kemball, *Proc. chem. soc.*, 1961, **57**, 1781.
- (68) J. A. Roth, B. Geller, R. L. Burwell jr, *J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ.*, 1968, **16**, 221.
- (69) H. A. Quinn, J. H. Graham, M. A. McKervey, J. J. Rooney, *J. of Catal.*, 1971, **22**, 35.
- (70) R. L. Burwell jr, K. Schrage, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 5253.
- (71) M. A. McKervey, J. J. Rooney, N. G. Samman, *J.C.S. Chem. Comm.* 1972, p. 1185.
- (72) F. S. Stone, *Chemistry of the Solid State*, Butterworths, 1955.
- (73) M. Mcd Baker et G. I. Jenkins, *Advances in Catalysis*, 1955, **7**, 47.
- (74) R. M. Dell, F. S. Stone et P. F. Tiley, *Trans. Faraday Soc.*, 1953, **49**, 201.
- (75) G. M. Schwab, *Z. Phys. Chem.*, 1934, **25**, 411.
- (76) G. M. Schwab, *Semi conductors Surface physics*, p. 283, Pennsylvania Press, 1957.
- (77) B. Claudel, F. Juillet, Y. Trambouze et J. Veron, *Proc. Inter. Cong. Catalysis*, Amsterdam, 1964, p. 214.
- (78) Y. Dechatre et S. J. Teichner, *Bull. Soc. Chim.*, 1968, p. 1865.
- (79) G. Parravano, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **75**, 1452.
- (80) F. S. Stone, *Ad. in Catalysis*, 1962, p. 13.
- (81) M. E. Dry et F. S. Stone, *Discuss. Faraday Soc.*, 1959, **28**, 192.
- (82) A. B. Hart et R. A. Ross, *J. of Catalysis*, 1963, **2**, 251.
- (83) D. A. Dowden, N. Mac Kenzie, B. M. W. Trapnell, *Proc. Roy. Soc.*, 1965, **A 237**, 69.
- (84) D. A. Dowden, *Endeavour*, 1965, **24**, 69.
- (85) D. A. Dowden, *Catalysis Reviews*, 1971, **5 (1)**, 1.
- (86) D. L. Harrison, D. Nicholls et H. Steiner, *J. of Catalysis*, 1967, **1**, 359.
- (87) A. B. Walters, Ph. D., *Thèse Stanford*, 1970.
- (88) O. V. Krylov, *Catalysis by non metals*, Academic Press, 1970.
- (89) M. Shelef, K. Otto et H. Grandhi, *J. of Catalysis*, 1968, **12**, 361.
- (90) Y. Moro-Oka et A. Ozaki, *J. of Catalysis*, 1966, **5**, 116.
- (91) Y. Moro-Oka, Y. Morikawa et A. Ozaki, *J. of Catalysis*, 1967, **7**, 23.
- (92) Y. Moro-Oka et A. Ozaki, *J. of Catalysis*, 1968, **12**, 361.
- (93) J. E. Germain et R. Laugier, *Bull. Soc. Chim.*, 1972, p. 541.
- (94) A. K. Vijh, *J. Phys. Chem.*, 1972, p. 1695.
- (95) G. K. Boreskov, *Kinetica i Kataliz*, 1970, **11**, n° 2, 374.
- (96) G. K. Boreskov, *Discuss. Faraday Soc.*, 1968, p. 285.
- (97) V. V. Popovskii, G. K. Boreskov, V. S. Muzykantov, V. A. Sazonov et S. G. Shubinikov, *Kinetica i Kataliz*, 1969, **10**, n° 4, 786.
- (98) G. K. Boreskov et coll., *4<sup>e</sup> Congrès Internat. de Catalyse*, Moscou, 1968, communication n° 33.
- (99) F. Trifiro, I. Pasquon, *J. of Catalysis*, 1968, **12**, 412.
- (100) H. Van der Eijk, *Int. rep. Techn. Univ. Eindhoven*, 15/7/1968.
- (101) G. C. A. Schuit, *Giornale de Chim. Cat. Industriale*, 1969, vol. 51.
- (102) R. K. Grasselli et D. D. Suresh, *J. of Catalysis*, 1972, **25**, 273.
- (103) G. Louguet, *Thèse Poitiers*, 20 mai 1972, n° C.N.R.S. AO 7003.
- (104) R. G. Pearson, *Chem. Engeng. News*, 1970, p. 66.
- (105) J. Vedrine, *Chimie Moderne*, 1970, **15**, 91.
- (106) M. Blanchard, G. Louguet, J. Rivasseau, J. C. Delgrange, *Bull. Soc. Chim.*, 1972, **8**, 3071.
- (107) J. E. Germain et R. Perez, *Bull. Soc. Chim.*, 1972, p. 4683.
- (108) P. Courtine, Communication privée.
- (109) F. Weiss, Communication au Coll. Franco-Soviétique, Poitiers, 1972.